Bromide

des

ISOPENTANS.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Albert Frank-Kamenetzky

aus Wilna (Russland).

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1899.

Bromide

des

ISOPENTANS.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Albert Frank-Kamenetzky

aus Wilna (Russland).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.

1899.

Seinen theueren Eltern

in Dankbarkeit und Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Dr. A. Kronstein im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich an dieser Stelle die Gelegenheit, Herrn Dr. A. Kronstein für die werthvollen Rathschläge und die freundliche Unterstützung, welche mir derselbe während meiner Arbeit jederzeit zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Es ist mir ferner eine angenehme Pflicht, dem Vorstand des chemischen Laboratoriums, Herrn Geheimerath Professor Dr. C. Engler, meinem hochgeschätzten Lehrer, für sein mir während meiner ganzen Studienzeit stets erwiesenes Wohlwollen und freundliches Interesse meinen innigsten Dank abzustatten.

Meinen verbindlichsten Dank auch Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Entgegenkommen.

Einleitung.

Zur Gewinnung polyhalogenirter Kohlenwasserstoffe bedient man sich der Addition, des doppelten Umtausches und der Substitution. Die Fähigkeit ungesättigter Verbindungen, Halogene zu addiren, ist seit langer Zeit ein sehr bequemes Mittel, um aus monohalogensubstituirten Kohlenwasserstoffen zu disubstituirten zu gelangen. Durch alkoholisches Kali wird ein Molekül Bromwasserstoff abgespalten, wenn dem substituirten Kohlenstoffatom mindestens eine CH-Gruppe benachbart ist. Die so gebildete ungesättigte Verbindung geht durch Addition von Brom in ein symmetrisches Dibromid über. Ist bei der Addition die Darstellung der symmetrischen Dibromide ein sehr einfacher Vorgang, so wird er bei der Verwandlung der Di- in Tribromide sehr complicirt. Soweit es bis jetzt ermittelt worden ist, kann die Darstellung symmetrischer tri- und polyhalogensubstituirter Kohlenwasserstoffe aus den Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und Addition von Halogen nicht bewerkstelligt werden. Während Saytzeff über die Wirkung von alkoholischem Kali auf monosubstituirten Halogenalkylen die Vermuthung aussprach, dass mit dem Haloïd stets der Wasserstoff von dem am wenigsten hydrogenisirten benachbarten Kohlenstoffatom austritt, führt Eltekow[1]) den Nachweis, dass bei den disubstituirten Halogenalkylen unter diesen Bedingungen das Haloïd des ersten austretenden Halogenwasserstoffmoleküls den Wasserstoff des mit dem andern Haloïdatom in Verbindung stehenden Kohlen-

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 10, 2058.

stoffatoms nach sich zieht. So giebt $CH_3 - CHBr - CH_2Br$ zwei Derivate: $CH_3 - CH = CHBr$ und $CH_3 - CBr = CH_2$. Isobutylenbromür $(CH_3)_2 = CBr - CH_2Br$ giebt $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C = CHBr$ und nicht $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C = CH_2$. Dieselbe Gesetzmässigkeit findet auch dann statt, wenn das mit dem Haloïd nicht verbundene benachbarte Kohlenstoffatom ärmer an Wasserstoff ist als dasjenige, an welchem das andere Halogenatom fixirt ist. Dafür spricht der Umstand, dass das symmetrische Isopropyläthylenbromid $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH - CHBr - CH_2Br$ durch Abspaltung beider Bromatome als Bromwasserstoff in Isopropylacetylen $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH - C \equiv CH$ übergeht.

Wie diese Betrachtungen ergeben, können die Dihalogensubstitutionsprodukte durch Abspaltung und Addition von Halogen nur in unsymmetrische Tri- resp. Polyhalogensubstitutionsprodukte übergehen. Um die symmetrischen Glieder dieser Reihe zu gewinnen, bedient man sich des doppelten Umtausches, welcher bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Polyglycole stattfindet. So giebt Glycerin das symmetrische Tribrompropan, das Erithryt das symmetrische Tetrabrombutan u. s. w. Die Umständlichkeit, mit welcher die Gewinnung der Polyalkohole verknüpft ist, beschränkt die Verwendbarkeit dieser Reaktion in hohem Maasse.

Neben dieser einzig synthetisch anwendbaren Methode zur Darstellung der symmetrischen Polybromide schien lange Zeit hindurch in der direkten Einwirkung von Halogen an Halogenalkyle eine allgemeine Reaktion gegeben zu sein. Die Existenz dieser Methode wurde aber durch mehrere ältere Versuche in Frage gestellt, und es gelang auch scheinbar in neuester Zeit, vor ungefähr zwanzig Jahren, Städel, diese Frage dahin zu lösen, dass er die alten Angaben durch neuere, mit grösster Konsequenz ausgeführte Versuche völlig bestätigte, wodurch man die Nichtexistenz dieser Methode bewiesen zu haben glaubte. Durch Versuche, die den Städel'schen An-

gaben widersprachen, entstand ein in vielfacher Hinsicht interessanter Streit, der durch eine gedrängte Uebersicht seiner Literatur hier wiedergegeben werden soll.

Die ältesten Versuche in dieser Richtung stammen von Regnault[1]) her, der bei Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl eine ganze Reihe Chloräthyle erhalten hat, unter denen sich nur ein einziges Dichloräthan vorfand, welches bei 60° C. siedete und so als Aethylidenchlorid erkannt wurde. Zu denselben Resultaten kam Hoffmann[2]), später Caventou[3]), als sie Brom auf Bromäthyl bei 170° C. einwirken liessen und dabei nur ein einfach gebromtes Bromäthyl erhielten, welches bei 110—112° siedete, also Aethylenbromid war.

Vier Jahre später erhielt Linnemann[4]), entgegen den eben citirten Arbeiten, durch Einwirkung von Brom auf Isopropylbromid neben unsymmetrischem Dibrompropan auch das Propylenbromid und Tribromhydrin; aus Letzterem will er sogar Glycerin dargestellt haben. Als eine Bestätigung dieser Angabe können die Resultate Krämer's[5]) angesehen werden. Dieser Forscher fand in den Nebenprodukten der Chloralfabrikation neben dem Aethylidenchlorid das symmetrische Aethylenchlorid; bei dieser Gelegenheit bemerkt Krämer ausdrücklich: „Da bei dem Chloralbildungsprocesse das Entstehen von freiem Aethylen nicht angenommen werden kann, so muss das gefundene Aethylenchlorid lediglich durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid entstanden sein. Dieses widerspricht der vielfach gemachten Erfahrung, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf einen schon gechlorten Kohlenwasserstoff zunächst immer in die gechlorte Gruppe eintritt." Krämer sucht die Widersprüche seiner Resultate mit denen Regnault's dadurch zu erklären, dass er annimmt, Letzterer habe nur desshalb das Aethylenchlorid übersehen, weil Regnault im Vergleich zu ihm mit zu kleinen Quan-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 33, 310.
[2]) Jahresberichte 1860, 346.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 130, 322.
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, 63.
[5]) Ber. d. D. Chem. Ges. 3, 259.

titäten gearbeitet habe. Tawildarow[1]) theilt einige Jahre nach der Krämer'schen Veröffentlichung mit, dass er beim Bromiren von Aethylbromid während 15—20 Stunden bei einer Temperatur von 180—200° C. neben dem Aethylidenbromid auch noch das von Hoffmann und Caventou nicht erwähnte Aethylenbromid erhalten habe, und so gelang es ihm, den Irrthum von der Existenz dreier isomerer Verbindungen $C_2H_4Br_2$, Aethylenbromid, gebromtes Bromäthyl und Aldehydbromid, zu welchem die Hoffmann'schen und Caventou'schen Versuche geführt haben, in ganz einfacher Weise aufzuklären, indem er nachwies, dass das Hoffmann'sche gebromte Bromäthyl nichts anderes als ein Gemisch von Aethylen- und Aethylidenbromid war. Im Jahre 1871 wollte Geuther durch Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl ein bei 102° C. siedendes Tetrachloräthan von der Formel $CH_2Cl - CCl_3$ erhalten haben. Als aber seine im Kleinen ausgeführten Versuche diesen Körper nicht ergaben, veranlasste er Dr. Stapff, dieselben mit grösseren Mengen zu wiederholen. Auch Stapff's Versuche führten zu dem Resultate, dass bei Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl ein mit dem zweifach gechlorten Aethylenchlorid metamerer Körper nicht entsteht, sondern dass das dabei angeblich gebildete $C_2H_2Cl_4$ mit dem Methylenchlorid identisch ist. Besonders merkwürdig erschien diesen Forschern das Entstehen von einfach gechlortem Aethylidenchlorid mit dem Siedepunkt 115° C. Um sich über die Bildung dieses Körpers eine Vorstellung machen zu können, unterwarfen sie die Fraktion 75—100° C., welche etwa vorhandenes Aethylenchlorid enthalten musste, einer sorgfältigen Destillation, und so gelang es ihnen zu ihrer nicht geringen Ueberraschung thatsächlich, einen bei 81° C. siedenden Körper, der nichts anderes als Aethylenchlorid war, abzuscheiden. Da aber das Entstehen dieses Körpers mit den Angaben der kurz zuvor erschienenen Städel'schen Habilitationsschrift im Widerspruch stand, so sah sich Geuther genöthigt, nicht wie Krämer die Bildung

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 176, 14.

von Aethylenchlorid auf die Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl zurückzuführen, sondern die sehr umständliche und wenig wahrscheinliche Annahme zu machen, dass sein Chloräthylgas Alkohol enthalten habe, der mit Chlor unter Austritt von Wasser Aethylenchlorid gebildet habe. Folgende Gleichungen sollen den Verlauf des Processes veranschaulichen:

$$\text{I. } CH_3-CH_2OH-H_2O = CH_2=CH_2.$$
$$\text{II. } CH_2=CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl-CH_2Cl.$$

Obwohl diese Resultate nicht im Stande sind klarzulegen, ob die bei der Einwirkung von Halogen auf Halogenalkyl entstehenden Körper nur Aethyliden- oder auch Aethylenstruktur haben, so scheinen doch die Krämer-, Tawildarow- und Geuther'schen Versuche mit grosser Sicherheit für das Entstehen beider Isomeren zu sprechen. Dieses Verhalten würde, abgesehen von elektro-chemischen Betrachtungen, den theoretischen Erwägungen in keiner Weise widersprechen, denn es ist nicht einzusehen, warum gerade die Aethylidenmodifikation gegenüber der isomeren die bevorzugte sein soll. Von ähnlichen Betrachtungen geleitet, unternahm Städel[1]) folgende sehr wichtige Versuche.

In erster Linie wiederholte er in grösserem Massstabe Regnault's Versuche, um den Krämer'schen Einwand möglichst zu beseitigen, was auch scheinbar in überaus glänzender Weise gelang, indem Städel selbst in 5 kg Reaktionsprodukt nur 3—4 g einer zwischen 80—90° C. siedenden Flüssigkeit erhalten konnte, woraus der Schluss auf die völlige Abwesenheit von Aethylidenchlorid berechtigt erscheint. Julius Denzel[2]), der auf Städel's Veranlassung in gleicher Richtung weiter arbeitete, erhielt folgende interessante Resultate: Aethylchlorid lieferte beim Chloriren zunächst nur Aethylidenchlorid CH_3-CHCl_2, dieses ging bei noch weiterer Chlorirung sowohl in Methylchloroform CH_3-CCl_3, als auch in das isomere Trichloräthan $CH_2Cl-CHCl_2$ über, und beim

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 195, 180.
[2]) Ibid. 195, 205.

Bromiren lieferte das Aethylidenchlorid das α-Dichlorbromäthan $CH_3 — CCl_2Br$.

Diese Resultate verallgemeinernd, kam Städel zur Ansicht, dass in jedem Falle ein neu eintretendes Halogenatom zunächst immer an das schon mit Halogen beladene Kohlenstoffatom trete. Diese Städel'sche Ansicht wurde mehr als ein Jahrzehnt in der Chemie als Gesetz behandelt und als solches in allen Lehrbüchern angeführt. Wie sehr die Chemiker von der Richtigkeit dieses Satzes überzeugt waren, geht schon daraus hervor, dass trotzdem Linnemann[1]) die Mittheilung machte, durch direkte Substitution das Tribromhydrin erhalten zu haben, diese möglichst einfachste Synthese des Glycerins als solche nicht anerkannt wurde.

Um die angezweifelte Richtigkeit der Linnemann'schen Angaben zu bestätigen, oder um ihre Unrichtigkeit zu beweisen, unternahm Kronstein[2]) die Lösung der Frage, ob durch Substitution das Tribromhydrin darstellbar ist oder nicht. Bei dieser Gelegenheit erwies sich die ganz unerwartete Thatsache, dass in Gegenwart von Eisen Brom Trimethylenbromid glatt in Tribromhydrin verwandelt. In derselben Weise gehen die anderen symmetrischen Brompropane in Tribromhydrin über. Auf Grund dieser Versuche veranlasste V. Meyer seine Schüler Müller[3]) und Petrenko-Krytschenko[4]), diese Regelmässigkeit der Substitution bei anderen Halogenalkylen zu untersuchen. Die Resultate dieser Arbeit bestätigen vollkommen die Ergebnisse der Bromirung in der Propanreihe. So erhielt Müller aus Bromäthyl anstatt des nach der Städel'schen Regel zu erwarteten Aethylidenbromids quantitativ das Aethylenbromid. Dasselbe Aethylenbromid entsteht nach der Angabe von Petrenko-Krytschenko beim Behandeln von Chloräthyl mit Brom in Gegenwart von

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, 63.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 24, 4245.
[3]) Journ. f. pr. Chem. 46, 162.
[4]) Ber. d. D. Chem. Ges 25, 3304.

Eisen. Primäres und sekundäres Propylbromid verwandeln sich unter diesen Umständen in Propylenbromid. Diese Regelmässigkeit wiederholt sich auch in der Butanreihe, wo noch die besonders interessante Beobachtung gemacht wurde, dass das durch Substitution in Gegenwart von Eisen erhaltene normale Tetrabrombutan in zwei Formen auftritt[1]), von denen die eine mit dem Ciamician'schen Tetrabrombutan, während das andere mit dem von Henningen aus dem Erythrit gewonnenen $C_4H_6Br_4$ identisch ist.

Diese zahlreichen Erfahrungen haben die Unrichtigkeit des Städel'schen Satzes erwiesen und im Gegensatz zu diesem zur Aufstellung der Regel veranlasst, dass das neu eintretende Halogenatom bei normalem Reaktionsverlauf niemals an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, an welchem sich bereits Halogen befindet[2]).

Wie aus dieser theoretischen Uebersicht hervorgeht, kann von allen Methoden zur Darstellung symmetrischer Polybromide nur die in Gegenwart von Eisen verlaufende Substitution angewendet werden. Diese Reaktion ist die einzige, welche bei niederer Temperatur verläuft und ausser den symmetrisch substituirten Halogenalkylen keine Nebenprodukte entstehen lässt. Es lag daher nahe, mit dieser äusserst werthvollen Reaktion die Kenntniss der Bromide höherer Grenzkohlenwasserstoffe, welche bis jetzt noch auf einer sehr niedrigen Stufe stehen, zu erweitern. Der experimentelle Theil meiner Arbeit enthält die Gewinnung mehrerer neuer Bromide sowie die nähere Charakterisirung schon bekannt gewesener.

Für die Allgemeinheit der Substitutionsmethode in Gegenwart von Eisen handelte es sich um die sehr wichtige, bis jetzt noch nie aufgeworfene Frage, wie die Monohalogenalkyle der Isoreihe unter diesen Bedingungen sich verhalten mögen. Von vornherein lässt es sich nicht entscheiden, ob die Halogen-

---

[1]) Kronstein: Dissertation, Leipzig, S. 29—39; V. Meyer u. Jacobson: „Lehrbuch d. organ. Chem.“, Bd. I, S. 604.

[2]) V. Mayer u. Müller: Journ. f. pr. Chem. 46, 165.

alkyle dieser Reihe ganz analog denen der Normalreihe sich verhalten werden. Die Lösung dieser Frage bildet eine meiner Hauptaufgaben. Es wäre natürlich das niedrigste Glied der Isoreihe der Bromirung zu unterwerfen gewesen, da aber das Isobutan nur zwei Arten Kohlenstoff enthält, nämlich ein tertiäres und drei primäre, so wählte ich lieber das höhere Homologe, das Isopentan, welches alle drei Kategorien des Kohlenstoffatoms, nämlich die primäre, sekundäre und tertiäre enthält. Sollte sich bei diesen Versuchen ergeben, dass das Isopentan sich analog der normalen Reihe verhält, so würde der Beweis geliefert sein, dass die Halogensubstitution in Gegenwart von Eisen von der Struktur und von der Natur der Kohlenstoffatome unabhängig ist. Die Versuche mit dem Isopentan beanspruchen noch ausserdem ein gewisses Interesse, weil, trotzdem schon eine grosse Zahl bromirter Isopentane bekannt ist, wir mit Sicherheit die Konstitution nur weniger derselben kennen. Es dürfte daher hier am Platze sein, alles, was über die Isopentylbromide in der Literatur sich vorfindet, kurz zusammenzustellen.

Mit Sicherheit ist die Konstitution der vier möglichen Monobromide festgestellt. Das 1-Brom-3-Methylbutan

$$(CH_3)_2 = CH - CH_2 - CH_2Br$$

hat Cahours[1]) aus dem Amylalkohol dargestellt. Mit Hilfe derselben Methode gewann Wyschnegradsky[2]) das 3-Brom-3-Methylbutan

$$(CH_3)_2 = CBr - CH_2 - CH_3;$$

ebenso stellten Lieben und Zeisel[3]) das 4-Brom-3-Methylbutan

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_3$$

dar. Durch Addition von Bromwasserstoff an das Isopropyläthylen resultirte ein Monobromisopentan, welches sich im Siedepunkte von allen früher erwähnten Monobromiden unterscheidet, woraus die Richtigkeit der Wyschnegradsky'schen

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 30, 298.
[2]) Ibid. 190, 337.
[3]) Monatsh. f. Chem. 7, 62.

Vermuthung[1]), dass dieses Bromid mit dem theoretisch möglichen 2-Brom-3-Methylbutan $(CH_3)_2 = CH - CHBr - CH_3$ identisch ist, hervorgeht.

Von den zehn Dibromisopentanen sind bis jetzt nur drei bekannt, trotzdem manche Forscher die ungesättigten Verbindungen, welche durch Addition von Brom unbekannte Dibromisopentane ergeben hätten, dargestellt haben. Die in der Literatur angeführten Dibromide sind in reinem Zustande isolirt und ihre Konstitution sicher festgestellt. Der Isovaleraldehyd[2]) $(CH_3)_2 = CH - CH_2 - C\overset{O}{\underset{H}{<}}$, mit Phosphortrichlorbromid behandelt, tauscht den Sauerstoff in normaler Weise gegen zwei Bromatome aus. Schon Würtz[3]) und später Bauer[4]) führten die Addition von Brom an Trimethyläthylen aus. Das hierbei erhaltene Produkt war, der Hauptmenge nach, ein Dibromid, welches durch Fraktioniren von den gebildeten höheren Bromiden getrennt wurde. In neuester Zeit geben Hell und Wildermann[5]) an, dass bei der Addition von Brom an Trimethyläthylen stets auch Substitution stattfindet. Diesen Uebelstand habe ich dadurch beseitigt, dass ich die Addition in ätherischer, bezw. essigsauerer Lösung ausgeführt habe.

Abgesehen vom festen Tribromisopentan, welches Bauer[6]) aus Monobromamylen durch Addition gewonnen hat, finden sich in der Literatur noch zwei flüssige Bromide, von denen das eine Hell und Wildermann[7]), das andere Niemilowicz[8]) dargestellt haben. Die Angaben dieser Forscher lassen nicht ersehen, ob ihre Produkte vollkommen einheitliche Körper

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 190, 357.
[2]) Bruylants: Ber. d. D. Chem. Ges. 8, 406.
[3]) Ann. de chimie et physique (3) 55, 458.
[4]) Bl. de la société chim. de Paris, 1860, 149.
[5]) Ber. d. D. Chem. Ges. 24, 220.
[6]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 171.
[7]) Ber. d. D. Chem. Ges. 24, 221.
[8]) Monatsh. f. Chem. X (1889), 827.

waren. Die von Bauer vermuthete Konstitution des festen Tribromids habe ich vollkommen bestätigen können.

War es schon schwer bei den Tribromiden die Konstitution zu ermitteln, so sind bei den höheren Bromiden des Isopentans die Verhältnisse so komplicirt, dass nicht einmal eine Vermuthung in Bezug auf die gegenseitige Lage der Atome im Molekül aufzustellen möglich ist. Nur die Konstitution des durch Addition von Brom an Isopropylacetylen dargestellten Tetrabromids[1]) ist genau ermittelt worden. Hell und Wildermann[2]) haben bei der Einwirkung von Brom auf Trimethyläthylenbromid bei 120—125° etwa 25 % eines flüssigen Tetrabromids erhalten. Reboul[3]) giebt an, zwei Tetrabromide erhalten zu haben, von denen das eine flüssig, das andere fest ist. Auch will dieser Forscher zwei Pentabromide[4]) erhalten haben, von denen das eine schmelzbar sein soll, während das andere ohne zu schmelzen sublimirt. Den Schmelzpunkt des ersteren giebt Reboul nicht an; auch scheint er diese Substanzen in so kleinen Mengen erhalten zu haben, dass es aus seinen Angaben nicht zu ersehen ist, ob diese Körper einheitlich, oder Gemische waren. Die Sublimationseigenschaft scheint nach meiner Untersuchung dafür zu sprechen, dass das Reboul'sche Pentabromid identisch ist mit dem Bauer'schen Tribromid. Bei allen Bromiden, die ich unter den Händen hatte, zeichnete sich nur das feste Tribromid durch die Eigenschaft zu sublimiren, ohne zu schmelzen, aus.

Aus dieser kurzen Uebersicht lässt sich die Unsicherheit, welche in Bezug auf die Kenntnisse der Polybromide des Isopentans in der Literatur herrscht, ersehen. Der Hauptzweck vorliegender Arbeit ist nun, diese Verwirrung nach Möglichkeit aufzuklären und dieses Gebiet durch neue, bis jetzt noch nicht bekannte Bromide zu bereichern.

---

[1]) Bruylants: Ber. d. D. Chem. Ges. 8, 407.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 24, 222.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 132, 120; 131, 240.
[4]) Ibid. 132, 121.

Experimenteller Theil.

Das von Städel[1]) aufgestellte Gesetz, dass bei der Einführung von einem Halogenatom an Stelle von Wasserstoff in halogensubstituirte Paraffine das neu eintretende Halogenatom die Nähe des bereits vorhandenen sucht, wurde erst vor einigen Jahren durch neuere Versuche widerlegt. Diese Versuche, welche ich in der Einleitung mehr hervorgehoben habe, wurden erst beim Trimethylenbromid, Propylenbromid, Aethylbromid, primären und sekundären Propylbromid, Pseudobutylenbromid, Methylbromid und Aethylchlorid ausgeführt. Die Ausgangsmaterialien für diese Versuche sind im Handel leicht zugänglich und von genügender Reinheit. Die Bromirungsmethode mit Eisen ist eine so bequeme Darstellungsweise für die normalen Polybromide, dass es geboten erscheint, die Bedingungen dieser Methode auch bei noch höheren Halogenalkylen zu studiren. Auf Veranlassung von Herrn Dr. A. Kronstein unternahm ich Versuche mit dem Isopentan, da ein normales Pentylbromid resp. -chlorid in genügender Menge schwer zu erhalten ist. Die Isoverbindungen beanspruchen ferner ein grosses Interesse, weil es bis jetzt noch nicht festgestellt wurde, ob die Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen genau so verläuft, wie bei normalen Halogenalkylen.

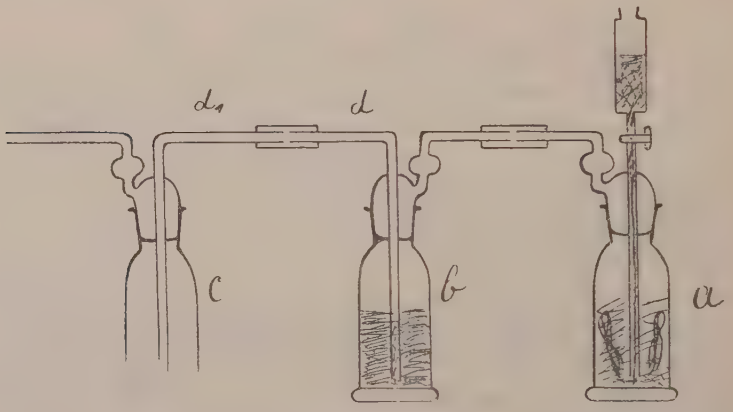
[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 195, 180.

Darstellung des Trimethyläthylenbromids:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr\,.\,CHBr\,.\,CH_3$$

a. aus tertiärem Amylchlorid.

Nach den gemachten Erfahrungen geht Aethylchlorid beim Bromiren in Gegenwart von Eisen in das Aethylbromid über. Diese Beobachtung ermöglicht auch von den Monochloriden auszugehen, um Polybromide darzustellen. Ich wählte daher das verhältnissmässig billige tertiäre Amylchlorid.



Die Bromirung wurde in einem Kolben, welcher mit gut eingeschliffenem Stöpsel und Scheidetrichter versehen war, ausgeführt. Es hat sich am zweckmässigsten erwiesen, diesen Kolben durch die billigen Waschflaschen zu ersetzen. Obenstehende Zeichnung soll den von mir gebrauchten Apparat veranschaulichen. Die Flasche *a*, welche mit Eisendraht und 100 gr Amylchlorid beschickt war, wurde in ein leeres Wasserbad gestellt und mit den Flaschen *b* und *c* verbunden. Man lässt nun aus dem Scheidetrichter langsam die berechnete Menge Brom zufliessen. Anfangs dauert es eine kurze Zeit, bis die Reaktion beginnt; ist dieselbe einmal eingeleitet, so wird die Flasche *a* mit Wasser gekühlt. Die Reaktion ver-

läuft so ruhig und vollständig. Die Flaschen *b* und *c* sind miteinander so verbunden, dass das darin befindliche Wasser in die Flasche *a* nicht zurücksteigen kann. Die Menge Wasser ist so gewählt, dass sie nur eine der beiden Flaschen *b* resp. *c* bis zur Hälfte füllt. Entsteht in der Flasche *a* ein Ueberdruck, so wird das Wasser von *b* durch die Röhren *d* und d_1 nach *c* herübergedrückt; bildet sich aber durch die Absorbtion des Halogenwasserstoffs durch das Wasser ein Vacuum, so wird das Wasser durch d_1 und *d* nach *b* zurückgesaugt. Dieses Spiel wiederholt sich während der Bromirung sehr oft. Das schwach rothgefärbte Produkt wird mit Wasser und schwefliger Säure vollkommen entfärbt. Nachdem die schweflige Säure mit Wasser entfernt wurde und das Produkt mit Chlorcalcium getrocknet, kann das Produkt im Vacuum destillirt werden. Durch letztere Operation gelingt es leicht einen Körper, welcher in einem Grade überdestillirt, zu erhalten. In einem Vacuum von 25 mm liegt der Siedepunkt des erhaltenen Produkts zwischen 69—70°, während bei 15 mm derselbe zwischen 63—64° liegt. Zwei Brombestimmungen bestätigten die Formel

$$C_5H_{10}Br_2$$

und schlossen die noch mögliche Formel

$$C_5H_{10}BrCl$$

aus.

1. 0,2508 g Substanz ergaben:
   0,412 g AgBr =
   = 0,1753 g Br =
   = 69,89 % Br;

2. 0,28 g Substanz ergaben:
   0,4572 g AgBr =
   = 0,1945 g Br =
   = 69,48 % Br.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_5H_{10}Br_2$;	$C_5H_{10}BrCl$;	I.	II.
69,56 % Br;	43,24 % Br;	69,89 %;	69,48 %.

Der Körper stellt ein schweres, farbloses, nicht unangenehm riechendes, stark lichtbrechendes Oel dar. Er ist mit Wasserdampf flüchtig, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol auf.

Nun sind aber theoretisch aus dem tertiären Amylchlorid zwei Dibromide möglich:

$$\text{I. } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$$

und

$$\text{II. } \begin{matrix} CH_2Br \\ CH_3 \end{matrix} > CBr \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Die zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe stellen das Fuselölamylen dar und sind sowohl aus demselben[1-3]) durch Trennen von einander, als auch jedes für sich[4-6]) dargestellt worden. Um also nachzuweisen, mit welchem dieser Dibromide mein Dibromisopentan übereinstimmt, war es nöthig, eines derselben durch Addition darzustellen und mit dem durch direkte Bromirung in Gegenwart von Eisen gewonnenen zu vergleichen. Das Dibromid des unsymmetrischen Methyläthyläthylens habe ich in der Literatur nicht auffinden können, obgleich dieser Kohlenwasserstoff anderen Additionsreaktionen unterworfen wurde. Zum Trimethyläthylen dagegen wurde schon lange die Addition von Brom studirt. Alle Angaben, welche sich mit dem genauen Studium über diesen Gegenstand beschäftigen, heben den nicht normalen Verlauf der Addition von Halogen hervor. So z. B. geben Hell und Wildermann[7]) an, dass bei der Einwirkung von Brom auf Amylen neben dem Amylendibromid noch die höheren Bromide: Tribrompentan, Tetrabrompentan und ausserdem das gesättigte Isoamylbromid entstehen. Dieser anormale

---

[1]) Wischnegradsky, Ann. 190, 366.
[2]) Wurtz, Bl. (1863) V, 301.
[3]) Eltekow, Journ. d. Russ. Chem. Ges. XIV, 379.
[4]) Le Bel, Bl. XXV, 546.
[5]) Wagner, Journ. d. Russ. Chem. Ges. XX, 74.
[6]) Kôndakow, Journ. d. Russ. Chem. Ges. XVII, 294.
[7]) Ber. XXIV, 220.

Verlauf ist nach Wildermann sogar unter Kühlung mit Eis vor sich gegangen. Alle Autoren, welche die Addition von Brom an Trimethyläthylen beschreiben, haben erstens mit keinem reinen Trimethyläthylen gearbeitet, zweitens führten sie die Addition durch Zusammenbringen von Brom mit dem Kohlenwasserstoff aus, wodurch eine Erhöhung der Temperatur unmöglich vermieden werden konnte. Um diese Missstände zu beseitigen und so ein reines Dibromtrimethyläthylen darzustellen, wurde die Addition folgendermaassen bewerkstelligt.

b. Darstellung des Trimethyläthylenbromids durch Addition.

Von Kahlbaum bezogenes, vollkommen reines Trimethyläthylen wurde in Aether oder besser in Eisessig gelöst und hierzu wurde eine Auflösung der berechneten Menge Brom in Eisessig langsam unter fortwährendem Rühren und Kühlen zugesetzt. Entfärbt sich das Produkt nicht, so kann man durch Hinzufügen von einem Tropfen Trimethyläthylen das überschüssige Brom zum Verschwinden bringen. Mit Wasser wird der neue Körper ausgefällt, vermittelst eines Scheidetrichters von der Essigsäure getrennt und mehrmals mit schwach alkalischem und dann mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum destillirt. Man erhält so ca. 97 % des Trimethyläthylenbromids. Das so erhaltene Bromid ist vollkommen identisch mit dem aus tertiärem Amylchlorid durch direkte Bromirung in Gegenwart von Eisen erhaltenen Dibromisopentan. Diese Uebereinstimmung, welche schon durch die vollkommen identischen Siedepunkte sehr wahrscheinlich ist, wurde durch das gleiche Verhalten des nach beiden Methoden dargestellten Dibromids alkoholischem Kali gegenüber ausser Zweifel gesetzt. Beide Produkte liefern dasselbe Monobromamylen, welches bei 118—120° siedet und durch Bromaddition in dasselbe feste Tribromid übergeführt wird. Wie es sich daraus mit voller Sicherheit ergiebt, entsteht bei der Bromirung von tertiärem

Brom resp. -chlorisopentan in Gegenwart von Eisen dasselbe Dibromid, welches man aus Trimethyläthylen durch Bromaddition erhält; es hat demnach die Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr \,.\, CHBr \,.\, CH_3.$$

Dieses Resultat ergibt die interessante Thatsache, dass die Methylengruppe leichter durch Brom angegriffen wird, als die ebenfalls in direkter Bindung mit dem tertiären Kohlenstoffatom stehenden Methylgruppen.

Einwirkung von einem Molekül Brom auf Trimethyläthylenbromid in Gegenwart von Eisen.

Ausser dem Dibromid, welches aus seinen Beziehungen zum Trimethyläthylen näher bekannt ist, ist nur noch das Tribromisoamylen, dank seinen physikalischen Eigenschaften schon vielfach untersucht worden. Zum ersten Mal war es Bauer[1]), der dasselbe durch Addition von Brom an Monobromamylen erhalten hat. Das Monobromamylen hat Bauer durch Verkochen von Trimethyläthylenbromid mit alkoholischem Kali dargestellt.

Theoretisch betrachtet könnten aus der Bauer'schen Reaktion drei Monobromisoamylene entstehen, und zwar war es von vornherein wahrscheinlich, dass das leicht reagirbare tertiäre Bromatom in erster Reihe Abspaltung erleiden wird. Dieselbe kann auf zweierlei Weise erfolgen: einerseits unter Bildung des Methyl-2-Brom-3-Buten-1:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C - CHBr - CH_3,$$

oder aber des Methyl-2-Brom-3-Buten-2:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CBr - CH_3.$$

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 171.

Wird Brom an diese Bromamylene addirt, so müsste das Methyl-2-Brom-3-Buten-1 ein symmetrisches Tribromisopentan von der Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2Br \end{matrix} > CBr - CHBr - CH_3$$

liefern, während das Methyl-2-Brom-3-Buten-2 ein unsymmetrisches Tribromid von der Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CBr - CBr_2 - CH_3$$

ergibt. Nun gelang es Bauer[1]) die Bromatome durch Hydroxylgruppen zu ersetzen. Obgleich diese Reaktion unter grossen Schwierigkeiten vor sich ging und der erhaltene Alkohol nicht so genau untersucht wurde, dass es berechtigt wäre aus seiner Existenz wichtige theoretische Schlüsse zu ziehen, so kann anderseits die Angabe eines so vorzüglichen Forschers, einen dreiwerthigen Alkohol aus seinem Tribromid erhalten zu haben, nicht ganz unbeachtet bleiben. Das Ergebniss der Bauer'schen Untersuchung macht also wahrscheinlich, dass sein Tribromisopentan symmetrisch ist. Nun ist aber hier noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass auch das Bromatom des sekundären Kohlenstoffs vom Trimethyläthylenbromid abspaltbar ist. Im letzteren Fall kann nur ein Monobromamylen resultiren, und zwar das Methyl-3-Brom-3-Buten-1:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CBr - CH = CH_2.$$

Aus diesem Monobromid soll durch Bromaddition ein symmetrisches Tribromisopentan resultiren, welches dem früher besprochenen symmetrischen Tribromid isomer ist:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CBr - CHBr - CH_2Br.$$

Es bleibt mir noch den Nachweis zu führen, welches von beiden möglichen symmetrischen Konstitutionen dem Bauer-

[1]) Jahresberichte 1861, 664.

schen Tribromid zuzutheilen ist. Wildermann[1]) hat experimentell versucht, diese Frage zu entscheiden, und zwar vermittelst der Maximalabspaltung von Bromwasserstoff[2]). Obgleich Wildermann zu dem gleichen Resultate gelangte, welches ich auf Grund der Literatur einerseits und dann durch das Experiment anderseits feststellte, ist doch die maximale Bromwasserstoffabspaltungsmethode, wie ich später zeigen werde, nicht ganz einwandfrei. Meines Erachtens lässt sich durch die Arbeiten von Faworsky[3]) ganz korrekt darthun, dass das Bauer'sche Tribromid identisch ist mit dem Bromadditionsprodukt des Methyl-3-Brom-3-Buten-1:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CBr - CHBr - CH_2Br.$$

Faworsky[4]) machte die Beobachtung, dass das Isopropylacetylen

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH - C \equiv CH$$

sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° in Dimethylallylen umwandelt. Für dieses aus Isopropylacetylen dargestellte Dimethylallylen kann man nur die Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C = C = CH_2$$

annehmen. Faworsky hat durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Druck bei 150° aus Trimethyläthylenbromid dasselbe Dimethylallylen erhalten, wie er durch Umlagerung von Isopropylacetylen darstellte. Dass die beiden Allylene thatsächlich identisch sind, hat Faworsky dadurch nachgewiesen, dass

---

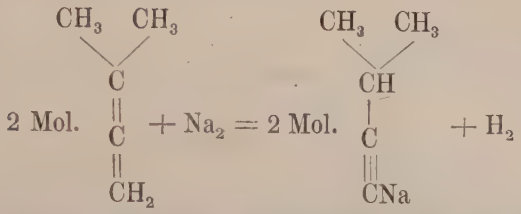
[1]) Dissertation, Freiburg i. B., 1892, S. 50.

[2]) Dissertation, Freiburg i. B., 1892, S. 48—50. Journ. f. pr. Chem. 44, 470.

[3]) Journ. d. russisch. chem. Ges., 1887, S. 414—428; Journ. f. pr. Chem. 37, 382.

[4]) Ibid. 37, 392.

er aus beiden durch Erhitzen mit metallischem Natrium im Rohr auf 100° das Natriumsalz des Isopropylacetylens darstellte. Der Verlauf der Umwandlung entspricht folgendem Schema:

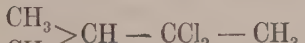


Wie aus diesen Darlegungen hervorgeht, spielt sich die Bromwasserstoffabspaltung vom Trimethyläthylenbromid durch alkoholisches Kali ausschliesslich innerhalb der Aethylgruppe ab, ohne die beiden Methylgruppen in Mitleidenschaft zu ziehen. Dieser Vorgang schliesst eo ipso für das Bauer'sche Tribromid ebenso wie für sein Monobromamylen die Formeln:

resp.

vollständig aus.

Béhal's[1]) Beobachtung, dass Methyl-2-Dichlor-3-Butan



mittels alkoholischem Kali bei 130° nicht das Dimethylallylen liefert, sondern ausschliesslich Isopropylacetylen, beweist auf das Deutlichste, dass in diesem Falle der tertiäre Kohlenstoff am schwierigsten in Reaktion zu bringen ist. Daher ist wohl der Schluss erlaubt, dass alkoholisches Kali aus dem Trimethyläthylenbromid nicht das Bromatom des tertiären, sondern das des sekundären Kohlenstoffs zuerst

[1]) Bl. 49, 25.

angreift. Demnach hat das Bauer'sche Monobromamylen bestimmt die Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr - CH = CH_2,$$

und das Tribromisopentan, welches durch Addition von Brom an das Bauer'sche Monobromamylen entsteht, die Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr - CHBr - CH_2Br.$$

Wie bereits hervorgehoben, entstehen bei der Bromirung aliphatischer Alkylbromide in Gegenwart von Eisen ausschliesslich symmetrische Polybromide. Die Bedingungen, unter welchen die Bromirung in diesem Sinne verläuft, beschränken sich bis jetzt nur auf die Gegenwart von Eisen und auf das Einhalten einer nicht zu hohen Temperatur. In der Aethyl-Propyl- und Butylreihe hat sich als günstige Temperatur 80° C. herausgestellt. Ich wandte also dieselben Bedingungen bei der Bromirung von tertiärem Amylchlorid an, um so zum Tribromisopentan zu kommen.

Als ich in einer nicht zu engen Glasröhre tertiäres Amylchlorid, Eisen und Brom zusammenbrachte, erhitzte sich dieses Gemisch und entwickelte sofort massenhaft Bromwasserstoffdämpfe. Die Reaktion trat also hier, schon abweichend von den früheren Erfahrungen, bei gewöhnlicher Temperatur ein. Hat die Bromwasserstoffentwickelung aufgehört, — dieser Umstand trat bei 50 g tertiäres Amylchlorid nach 5—6 Stunden ein, — so wurde das Produkt in Aether gelöst, mit Wasser, schwefliger Säure und wiederholt mit reinem Wasser gewaschen. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die getrocknete, farblose Lösung von Aether befreit. Bei dieser Manipulation erhielt ich ein schweres, farbloses Oel, in welchem ein fester Körper in kleiner Menge enthalten war. Durch Filtration wurde der feste Körper getrennt, auf Thon getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Versuch den Schmelzpunkt dieser Krystalle zu bestimmen verflüchtigten sich dieselben aus

dem Röhrchen, ohne zu schmelzen. Eine Brombestimmung ergab folgende Werthe, welche den festen Körper als ein Tribrompentan charakterisiren:

0,1475 g Substanz ergaben:

0,2702 g AgBr =
0,11498 g Br =
77,95 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_5H_9Br_3$	
77,67 %	77,95 %.

Im Vergleich zum gesammten Reaktionsprodukt hat sich der feste Körper nur in minimalen Mengen gebildet. Das Hauptprodukt bestand aus einem farblosen, zähen Oele, welches ich durch fraktionirte Destillation im Vacuum rein darzustellen suchte. Trotz mehrerer mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Destillationen gelang es mir doch nicht, eine konstant siedende Fraktion zu isoliren. Während der Quecksilberfaden fortwährend im Steigen war, destillirte der grösste Theil zwischen 90—145°. Trotzdem also das Oel keinen einheitlichen Siedepunkt hatte, so ergab eine Brombestimmung doch, dass es ein Tribrompentan ist.

0,1947 g Substanz ergaben:

0,3569 g AgBr =
0,15182 g Br =
77,97 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_5H_9Br_3$	
77,67 % Br	77,97 %

Dieser Umstand wurde auch durch die Beobachtung bestätigt, dass der ölige Körper bei längerem Stehen in der Kälte immer wieder kleine Mengen des festen Körpers abschied. Das Produkt war also ein Oel, welches einen gleich zusammengesetzten, aber isomeren festen Körper aufgelöst

enthielt. Trotz zahlreicher Versuche gelang es mir nicht ein Mittel ausfindig zu machen, um das ölige Tribromisopentan vom festen Tribromid zu befreien. Gestützt auf die Erfahrungen, welche Kronstein, später V. Meyer und seine Schüler mit der Bromirung in Gegenwart von Eisen gemacht haben, war ich gezwungen anzunehmen, dass beide Körper, das flüssige, wie das feste Tribromid, symmetrisch konstituirt sind. Aus dem Trimethyläthylenbromid sind theoretisch drei symmetrische Tribromide möglich: das Bromäthyl-2-Dibrom-1,2-Butan:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\!\!>\!CBr - CH_2 - CH_3,$$

das Methyl-2-Tribrom-2,3,4-Butan:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr - CHBr - CH_2Br$$

und das Methyl-2-Tribrom-1,2,3-Butan:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr - CHBr - CH_3;$$

letzteres Bromid hat zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und kann mithin in zwei stereoisomeren Formen auftreten. Es war also die Wahl zwischen einer Stellungsisomerie und einer Stereoisomerie. Um zu entscheiden, ob das Produkt ein racemisches Gemisch stereoisomerer Tribromide ist, wurden mehrere Versuche angestellt die eine Form in die andere überzuführen. Obgleich ich mich der bekannten Methoden bedient habe, ergaben die Versuche doch immer negative Resultate. Nun kam mir eine Beobachtung zu statten, die ich noch näher zu besprechen haben werde, nämlich die leichte Bromirbarkeit des festen Tribromids in Gegenwart von Eisen, wobei ausschliesslich ein festes Pentabromisopentan entsteht. Der Versuch hat weiter ergeben, dass diese Eigenschaft dem flüssigen Tribromid abgeht, und dass es nicht gelingt aus demselben das feste Pentabromid zu erhalten. Ein so verschiedenes Verhalten schliesst die Möglichkeit einer Stereoisomerie vollständig aus. Was die

Stellungsisomerie betrifft, so war ich berechtigt zu erwarten, dass es gelingen wird, durch Aenderung der Bedingungen bei der Bromirung ausschliesslich eines der beiden Tribromide zu erhalten. Beim häufigen Wiederholen der Bromirung trat die feste Verbindung immer in kleineren Mengen auf, so dass ich sehr oft nur Spuren von derselben Verbindung isoliren konnte. Obgleich die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurden, so verlief der grösste Theil der Reaktion doch bei höherer Temperatur, weil die Reaktionswärme eine sehr bedeutende ist. Ich vermuthete daher, dass in dieser Erwärmung vielleicht der Hauptgrund zu suchen ist, dass ich den festen Körper ein Mal in grösserer, das andere Mal in kleinerer Menge erhielt, je nachdem ich das Brom schneller oder langsamer zutropfen liess, wodurch die höhere Temperatur ein Mal rascher, das andere Mal weniger rasch erreicht wurde. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, habe ich durch verschiedene Anordnung des Versuches die Bromirung bei 0° ausgeführt. Um die starke Reaktionswärme zu vermeiden, wurde die Bromirung von tertiärem Amylchlorid in zwei Prozessen bewerkstelligt. Das durch 1 Mol. Brom entstandene Dibromid wurde isolirt und dann erst weiter bromirt.

Eine Glasröhre, welche mit Scheidetrichter, Entbindungsrohr und gut schliessendem Propfen versehen war, wurde mit Eisen und dem Dibromid beschickt. Der sich bildende Bromwasserstoff wurde durch ein am Entbindungsrohr befestigtes Chlorcalciumrohr geführt und in eine vorgelegte Flasche vom Wasser absorbirt. Im Inneren der Röhre befand sich auch ein Thermometer zur Feststellung der genauen Temperatur der Reaktionsflüssigkeit. Die Röhre selbst befand sich in Eiswasser. Sobald das innere Thermometer 0° angezeigt hat, wurde mit dem Hinzugeben von Brom begonnen, und der Scheidetrichter, welcher das Brom enthielt, so regulirt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 5° gestiegen ist. Die Bromirung verlief so langsam, dass 100 g Dibromid 48 Stunden gebraucht haben, um bromirt zu werden. Beim Herausnehmen der Röhre aus dem Eiswasser bestand ihr Inhalt aus einer mit Oel durchtränkten Krystallmasse;

kaum hatte aber die Röhre die Zimmertemperatur angenommen, so verflüssigte sich das Produkt vollständig. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und schwefliger Säure gewaschen. Bei der Destillation mit Wasserdampf bemerkte ich, dass das übergehende Oel in der Kühlerröhre erstarrte. Ich musste daher von Zeit zu Zeit durch Erwärmen das Produkt zum Schmelzen bringen. Trotzdem verflüssigte sich das Produkt in der Vorlage und erst beim Abkühlen auf 0° erstarrte der Körper wieder. Dieses Verhalten sprach also für eine flüssige Verunreinigung. Im Destillationskolben, in welchem die Wasserdampfdestillation ausgeführt wurde, restirte ein fester Körper, der sich als das schon früher erwähnte Pentabrompentan erwies. Da ich nur 1 Mol. Brom angewendet habe, so musste die dem gebildeten Pentabrompentan äquivalente Menge unverändertes Dibromid vorhanden sein. Auf die Gegenwart des letzteren führte ich das ungewöhnlich leichte Flüssigwerden des Produkts zurück. Das mit Wasserdampf überdestillirte Oel wollte ich mittels fraktionirter Destillation im Vacuum reinigen. Obgleich ich es mehrmals destillirt habe, wurde das Produkt immer leicht flüssig. Das Ziel wurde sehr einfach und bequem auf folgendem Wege erreicht. Das Oel wurde durch Abkühlen auf 0° zum Erstarren gebracht und die feste Masse bei niederer Temperatur abgesaugt. Das erhaltene Oel erstarrte aber bald wieder und durch Wiederholen dieser Manipulation restirte nur eine ganz kleine Menge unverändertes Dibromid. Das Hauptprodukt war ein fester, schneeweisser Körper, der, einmal vom Dibromid getrennt, sich nicht mehr verflüssigte. Derselbe löst sich leicht in Aether und in warmem Alkohol, schwerer in Eisessig, während er in Wasser unlöslich ist. Ich habe ihn daher aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so ein analysenreines Produkt erhalten. Die Krystalle[1])

[1]) Die krystallographischen Angaben dieser Abhandlung (s. a S. 33, 35 und 38) verdanke ich den Herren Privatdozent Dr. v. Kraatz-Koschlau in Karlsruhe und Prof. Dr. C. Schmidt in Basel.

Es sei mir gestattet, diesen Herren nochmals meinen herzlichsten Dank für ihre Bemühungen auszusprechen.

zeigen anscheinend reguläre Wachsthumsformen. Sie sind undeutlich ausgebildet und reihen sich meist in aufeinander senkrechten Richtungen aneinander. Zwischen gekreuzten Nicols ist die Substanz vollständig isotrop, gehört also sicher zum regulären System. Beim Versuch den Schmelzpunkt zu bestimmen, sublimirten die Krystalle ohne zu schmelzen. Eine Brombestimmung ergab, wie zu erwarten war, dass der Körper ein reines Tribrompentan ist.

0,2121 g Substanz ergaben:

0,3868 g AgBr =
0,1646 g Br =
77,65 % Br

Berechnet für:	Gefunden:
$C_5H_9Br_3$	
77,67 % Br	77,65 % Br

Was die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers betrifft, so ist hervorzuheben, dass er einen sehr ausgeprägten kampherähnlichen Geruch hat, auf die Haut gebracht verursacht er ein Brenngefühl und reizt die Augen sehr heftig zum Thränen. Die letztere Eigenschaft beruht auf der ungemein raschen und leichten Verdunstung, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur in hohem Maasse vor sich geht. Lässt man den Körper einige Zeit an der Luft liegen, so verschwindet er vollkommen, ohne die geringste Spur zurückzulassen. Dieses Tribromid ist, wie aus diesen Eigenschaften hervorgeht, vollkommen identisch mit dem als Nebenprodukt in kleinen Mengen erhaltenen festen Körper. Die Vermuthung, dass die hohe Temperatur die Entstehung des festen Tribromids hindert, hat sich vollauf bestätigt.

Konstitutionsbestimmung des festen Tribrom-isopentans.

Wie bereits hervorgehoben, lehrte Bauer[1]) ein festes Tribromisopentan kennen. Im vorigen Kapitel habe ich die Gründe dargelegt, durch welche man veranlasst wurde anzunehmen, dass das Bauer'sche Tribrompentan ein Methyl-2-Tribrom-2,3,4-Butan ist:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> CBr - CHBr - CH_2Br.$$

Um die Konstitution meines Tribromids festzustellen, war es nöthig nachzuweisen, ob es identisch ist mit dem Bauer'schen Tribromid, oder nicht. Beide Fälle waren möglich, weil ich berechtigt war, mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass mein Tribromid ebenfalls eine symmetrische Konstitution haben muss. Der Vergleich hat thatsächlich die Erwartung bestätigt. Zur Darstellung des Bauer'schen Tribromids wurden äquivalente Mengen des Trimethyläthylenbromids und alkoholischer Kalilauge verkocht. Letztere wurde dargestellt durch Auflösen der berechneten Menge Aetzkali in wenig Wasser und Verdünnen mit Alkohol. Sofort war eine Ausscheidung von Bromkalium zu sehen und bei 100 g Dibromid war die Reaktion nach einer halben Stunde beendet. Der Kolben wurde nun mit einem Kühler verbunden und durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Alkohol sammt dem gebildeten Monobromamylen abdestillirt. Im Kolben blieb nur festes Bromkali und das überschüssige Aetzkali zurück. Der herüberdestillirte Alkohol wurde nun mit viel Wasser versetzt, wobei sich die Flüssigkeit stark trübt unter Ausscheidung eines Oeles. Nach zweistündigem Stehen lässt sich das Oel vermittels eines Scheidetrichters von dem darüberstehenden Sprit leicht trennen. Das gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Oel geht bei der Destillation zwischen 118—120° über.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 171.

Die Addition von Brom an Monobromamylen wurde nicht nach Bauer[1]) durch direktes Zusammenbringen von Brom mit dem ungesättigten Körper ausgeführt, weil da erstens zu befürchten war, dass sich höher bromirte Amylene durch Substitution bilden werden, zweitens erstarrt die ganze Masse zu einem harten Kuchen, an den eine kleine Menge eines Oeles anhaftet, welches die Augen heftig angreift und die Reinigung sehr erschwert. Diese Uebelstände wurden dadurch beseitigt, dass das Brom tropfenweise in eine ätherische Lösung von Bromamylen eingetragen wurde. Die Temperatur konnte bei dieser Operation nicht höher als auf 37° steigen. Die Addition verlief sehr glatt und ruhig. Ist das Brom eingetragen, so lässt man den Aether im Exsiccator verdunsten, wobei sich das Tribromid in schönen Krystallen ausscheidet. Die Addition in ätherischer Lösung ergibt eine bessere Ausbeute um ca. 12 %. Das so erhaltene Tribromid erwies sich in allen Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem meinigen; beide waren leicht löslich in Aether und warmem Alkohol, bei beiden konnte ich keinen Schmelzpunkt bestimmen, weil beide vor dem Schmelzen schon sublimirten. Dieses Verhalten ist sehr charakteristisch für das Tribromid; alle anderen festen Isopentanbromide, die ich bald näher beschreiben werde, zeigen diese Eigenschaft nicht.

Es ist also unzweifelhaft erwiesen, dass beim Bromiren von Trimethyläthylenbromid in Gegenwart von Eisen bei 0—5° C. ausschliesslich ein symmetrisches Tribromisopentan entsteht. Durch die Identificirung mit dem Bauer'schen Bromadditionsprodukt des Monobromamylens ist der gebildete Körper ein Methyl-2-Tribrom-2, 3, 4-Butan:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr - CHBr - CH_2Br$$

Meine Versuche haben gezeigt, dass die Isobromalkyle sich viel leichter bromiren, als die von normaler Konstitution. In der normalen Reihe liefert die Bromirung in Gegenwart von Eisen bis zu 80° nur ein Produkt, während die Iso-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 171.

verbindungen dasselbe nur bis ungefähr 10° thun. Es ist mir gelungen, beim Bromiren von Trimethyläthylenbromid bei 80° ausschliesslich ein anderes Tribromisopentan zu erhalten.

Bromirung von Trimethyläthylenbromid in der Wärme.

Meine Versuche sollen ja hauptsächlich dazu dienen, die Bromirung in Gegenwart von Eisen näher kennen zu lernen. Wie es schon aus früheren Versuchen sich ergeben hat, übt Eisen nur seine Wirkung bei nicht allzu hoher Temperatur, welche je nach dem Körper, der bromirt werden soll, variirt. Ob die Wirkung des Eisens bei höherer Temperatur irgend welchen Einfluss auf die Reaktion auszuüben vermag, oder aber durch die ihr entgegenwirkende Hitze poralisirt wird, ist mit Sicherheit nicht festgestellt. Wie bereits hervorgehoben wurde, entstand bei der Bromirung von tertiärem Amylchlorid bei einer Temperatur von 20—80° ein flüssiger Körper, welcher auch eine variirende Menge des festen Tribromids enthielt. Bei 0° trat das Oel gar nicht mehr auf; es lag daher sehr nahe zu versuchen, ob beim Bromiren bei 80° ausschliesslich die ölige Substanz sich bilden wird. Der Versuch wurde ganz ähnlich ausgeführt, wie bei der Bromirung bei 0° beschrieben wurde, mit dem Unterschiede, dass das Dibromid vor dem Hinzufügen von Brom auf 80° erwärmt wurde. Wie durch ein eingetauchtes Thermometer leicht zu kontrolliren war, fand die Bromirung unter diesen Umständen nicht unter 70° statt. Bei 75 g Dibromid war die Bromirung schon nach einer halben Stunde vollendet. Das erhaltene Produkt wurde mit schwefliger Säure entfärbt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhält so ein vollkommen farbloses Oel, und, obgleich es sich unter Wasser befindet, ist es doch ganz klar. Durch Trennung mittels Scheidetrichter und Filtrirung durch ein trockenes Filter erhält man es sofort im trockenen Zustande. Bei gewöhnlicher Temperatur destillirt, zersetzt es sich unter Bromwasserstoffentwickelung, während man dasselbe im Va-

cuum beliebig oft destilliren kann. Bei einem Vacuum von 17—18 mm destillirt bei 65° das unveränderte Dibromid, worauf das Thermometer rasch auf 115° steigt, wobei das Hauptprodukt überdestillirt. Wird diese Operation wiederholt, so destillirt die ganze Menge zwischen 118—120° über. Eine Brombestimmung ergab dieselbe Menge Brom, wie beim festen Tribromid gefunden wurde.

0,2869 g Substanz ergaben:

0,518 g AgBr =
0,2216 g Br =
77,24 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_5H_9Br_3$	
77,67 % Br;	77,24 % Br.

Der Siedepunkt des so erhaltenen flüssigen Tribromids macht wahrscheinlich, dass dasselbe identisch ist mit dem von Wildermann[1]) durch die Behandlung von Amylen mit Brom ohne Gegenwart von Eisen erhaltenen. Dieses Oel hat genau denselben Siedepunkt und auch alle anderen Eigenschaften, vermittelst deren dieser Forscher sein Tribromid charakterisirt hat. Aus diesem Umstande ist zu ersehen, dass die Wirkung des Eisens bei einer höheren Temperatur, als zur Bildung der symmetrischen Polybromide nöthig ist, vollkommen verschwindet. Die Resultate, welche man unter solchen Bedingungen erhält, sind also für die Frage, worin die Wirkung des Eisens bei der Bromirung besteht, nicht massgebend. Ich habe mich daher vorerst nicht mit der Konstitution des flüssigen Tribromids beschäftigt. Die Bestimmung derselben dürfte schon schwer fallen, da man vorerst noch gar keinen Anhaltspunkt hat. Hell und Wildermann[2]) nehmen mit einiger Wahrscheinlichkeit die Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CBr - CBr_2 - CH_3$$

an, welche sich auch mit meinen Beobachtungen, die ich bei

[1]) Dissertation, Freiburg i. B. 1892, S. 28.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 23, 3214.

der weiteren Bromirung dieses Tribromids in Gegenwart von Eisen gemacht habe, in Einklang bringen lässt. Auf diesen Punkt werde ich bei der späteren Besprechung des Hexabromisopentans zurückzukommen haben.

Der Vollständigkeit halber möchte ich noch einige Beobachtungen erwähnen, die ich gelegentlich der Darstellung des flüssigen Tribromids gemacht habe. Es ist bereits hervorgehoben worden, dass bei der Bromirung zwischen 0—5° nur festes symmetrisches Tribromisopentan entsteht, welches ungemein leicht in festes Pentrabromid übergeht. Erhöht man aber die Temperatur auf 50—60°, so erhält man neben dem flüssigen Tribromid auch eine geringe Menge von demselben Pentabromid, welches aus dem festen symmetrischen Tribromid leicht entsteht. Dieser Körper bleibt bei der Wasserdampfdestillation zurück. Die Anwesenheit desselben lässt darauf schliessen, dass bei 50—60° sich auch eine kleine Menge des festen Tribromids gebildet hat, während, wie schon erwähnt, bei der Bromirung von 80° keine Spur dieses Körpers nachzuweisen war. Diese Temperatur ist thatsächlich für die Bildung des flüssigen Tribromids die günstigste. Bei einer weiteren Erhöhung derselben treten Komplikationen ein, wie die Verharzung des Produktes auf's Deutlichste zeigt.

Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen auf das feste symmetrische Tribromisopentan.

Um die gefundene Analogie der Isoreihe zur normalen Reihe weiter zu verfolgen, liess ich Brom auf das symmetrische feste Tribromisopentan in Gegenwart von Eisen einwirken. Wie die vorigen Versuche lehrten, liegt die günstigste Temperatur für die Bromirung unter diesen Verhältnissen zwischen 0 und + 5° C. Das symmetrische Tribromisopentan, welches zwei bromfreie Kohlenstoffatome enthält, müsste sich zwischen 0 und + 5° zu einem Tetra- resp. Pentabromid bromiren lassen, ganz analog der Ueberführung von Monobrompropan in Dibrompropan und Tribrom-

propan bei 80°; mit anderen Worten, für die Isoreihe, welche sich leichter bromirt als die Normalreihe, ist die günstigste Temperatur nicht 80°, sondern + 5° C.

Um das symmetrische Tetrabrompentan zu erhalten, wurden äquivalente Mengen Brom direkt zum festen Tribromid, welches sich in einer Glasröhre um eine Eisendrahtspirale befand, zugegeben. Damit Selbsterwärmung vermieden werde, befand sich die Röhre in kaltem Wasser. Unter Entwickelung von Bromwasserstoff fängt die Bromirung nach einer kurzen Zeit an, indem sich der Inhalt der Röhre verflüssigt. War das Brom zum grössten Theil verschwunden, so fing der Inhalt wieder zu erstarren an und bei Anwendung von 20 g Tribromid wurde dieser Punkt nach 4—5 Stunden erreicht. Die feste Masse wurde, um sie von überschüssigem Brom zu befreien, in üblicher Weise mit schwefliger Säure geschüttelt, mit Wasser gewaschen, abgesaugt und auf einem Thonteller getrocknet. Das erhaltene Produkt stellt einen festen, farblosen Körper dar, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigte, so oft auch das Umkrystallisiren wiederholt wurde. Eine Brombestimmung ergab Werthe, die nur annähernd für die theoretisch berechnete Brommenge auf $C_5H_8Br_4$ stimmt.

0,2142 g Substanz ergaben:

0,4103 g AgBr =

0,1746 g Br =

81,51 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_5H_8Br_4$	
82,47 % Br;	81,51 % Br.

Wenn schon die schlecht stimmende Brombestimmung, sowie der variirende Schmelzpunkt auf ein uneinheitliches Produkt schliessen lassen, so wurde jeder Zweifel durch das Mikroskop entfernt; das umkrystaltisirte Produkt stellte ein Gemisch verschiedener Krystallformen dar. Diese Thatsache liess die Möglichkeit vermuthen, dass das erwartete Tetrabromisopentan viel rascher in das Pentabromid übergehen.

könne, als das unveränderte Tribromid in das Tetrabromid. Mit dieser Voraussetzung war auch das Ergebniss der Brombestimmung in Einklang. Um Aufschluss darüber zu erhalten, wurde das eben beschriebene Gemisch mit einer weiteren Menge Brom in Gegenwart von Eisen bromirt. Man erhält so einen festen, farblosen Körper, der aus Alkohohl sehr schön krystallisirt. Er schmilzt konstant bei 115° und stellt unter dem Mikroskop einen vollkommen einheitlichen Körper dar. Dasselbe Produkt entsteht, wenn das symmetrische feste Tribromid direkt mit zwei Molekülen Brom in Gegenwart von Eisen bromirt wird. Es ist auch identisch mit dem Pentabromid, welches in kleinen Mengen bei der Bromirung von tertiärem Amylchlorid bei einer Temperatur von 15—60° beobachtet wurde. Wie folgende Elementaranalyse und Brombestimmungen beweisen, ist der neue Körper ein Pentabromisopentan.

1. 0,4587 g Substanz ergaben:
   0,2140 g CO_2 =
   0,0584 g C =
   12,72 % C.

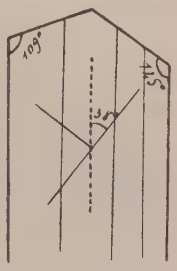
   0,4587 g Substanz ergaben:
   0,0678 g H_2O =
   0,00753 g H_2 =
   1,64 % H.

2 a. 0,1744 g Substanz ergaben:
   0,3502 g AgBr =
   0,1490 g Br =
   85,44 % Br.

   b. 0,1195 g Substanz ergaben:
   0,2400 g AgBr =
   0,10213 g Br =
   85,46 % Br.

Berechnet für: $C_5H_7Br_5$	Gefunden:
C = 12,85 %	12,72 %
H = 1,5 %	1,64 %
Br = 85,65 %;	a. 85,44 %; b. 85,46 %.

Das Pentabromisopentan ist in Wasser unlöslich, in Aether, Benzol, Ligroïn und heissem Alkohol leicht löslich. Daher wandte ich immer Alkohol zur Reinigung des Produktes an. Trotz dem hohen Molekulargewichte scheint es doch ziemlich leicht zu verdunsten, was daraus hervorgeht, dass der weisse gereinigte Körper die Augen ziemlich heftig angreift. Der Körper krystallisirt in prismatischen Formen, welche nach einer Fläche tafelig sind. Die terminalen Endigungen bestehen aus zwei Flächen, die mit der Längsrichtung Winkel von 109° bezw. 125° bilden. Deutliche Spaltrisse parallel der Längsrichtung sind wahrnehmbar. Die Auslöschung auf der Fläche, nach welcher die Krystalle tafelig sind, ist schief und beträgt 38°.



Es ist möglich, dass monokline nach $\infty P\dot{\infty}$ (010) tafelig entwickelte Krystalle vorliegen.

Zur Bestimmung der Konstitution des Pentabromids bediente ich mich des Umstandes, dass das feste symmetrische Tribromisopentan bei gewöhnlicher Temperatur sich mit äusserster Leichtigkeit zum Pentabromid bromirt. Dieses Verhalten stimmt mit der Regelmässigkeit, welche die Bromirungsmethode in Gegenwart von Eisen auszeichnet, überein. Das feste Tribromid hat nur zwei bromfreie Kohlenstoffatome, welche unter diesen Umständen sich sehr leicht bromiren sollen. Bestätigt wurde dieser Schluss durch die Thatsache, dass das gebildete Pentabromisopentan sich bei einer so niedrigen Temperatur nicht weiter bromiren lässt. Dieses Verhalten stimmt vollkommen mit der Theorie, denn das Pentabrompentan, als symmetrisches Produkt, enthält keine bromfreien Kohlenstoffe mehr:

$$\left.\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\right\rangle CBr - CHBr - CH_2Br.$$

Bei der Bromirung des Isopentans bildet das Pentabromid thatsächlich die Grenze der leichten Bromirbarkeit; — eine Erfahrung, die die folgenden Versuche bestätigen.

Wird das tertiäre Amylchlorid bezw. -bromid mit einem beliebigen Ueberschuss von Brom in Gegenwart von Eisen bei einer Temperatur zwischen 0 und + 5° C. sich selbst überlassen, so ist das Endprodukt ausschliesslich das feste Pentabromid. Bei meinen Bromirungen habe ich, um ein Weitergehen der Substitution zu vermeiden, stets weniger Brom angewendet, als theoretisch erforderlich war. Ich war daher im Besitz von Gemischen, die aus unverändertem Ausgangsmaterial und gebildetem Produkt bestanden. Diese Gemische gaben mit einer beliebigen Menge Brom ausschliesslich das feste Pentabromid.

Dieses Ergebniss beseitigt jeden Zweifel an die symmetrische Konstitution dieses Derivats vollkommen und bestätigt zugleich die bereits hervorgehobene Erfahrung, dass der Temperatur von 80° — der günstigen bei der Bromirung der normalen Verbindungen — die Temperatur von 0 bis + 5° C. bei den Isoverbindungen entspricht.

Es sei noch an dieser Stelle folgendes bemerkt. Bei den zahlreichen Versuchen Isopentan zu bromiren, hat man immer Gemische flüssiger Bromide erhalten, welche die Isolirung einheitlicher Körper vollständig unmöglich machten und so jeden Schluss über den Gang der Substitution verhinderten. Die Gegenwart von Eisen hat es mir ermöglicht, sofort einheitliche, feste Produkte zu erhalten, die durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren analysenrein waren. Am leichtesten zugänglich und in beliebiger Menge darstellbar ist das neue Pentabromid.

Einwirkung von Brom auf Pentabromisopentan in Gegenwart von Eisen.

Als Kronstein[1]) seinerzeit die Wirkung des Eisens bei einer Temperatur über 80° studirte, gelang es ihm nicht das unter gewöhnlichen Umständen so leicht bromirbare Methylbromid in Gegenwart von Eisen in das Dibrommethan

[1]) Dissertation, Leipzig 1892, S. 41.

CH_2Br_2 überzuführen. Bei 130° trat keine Bromirung ein. Wurde die Temperatur auf 150° erhöht, so verkohlte und verharzte das sonst sehr beständige Methylbromid. Verhindert dieses Verhalten bei den höheren Homologen zu verfolgen, nahm er damals an, dass Verbindungen, welche keine bromfreien Kohlenstoffe mehr enthalten, unter diesen Umständen sich nicht weiter bromiren lassen. Ob es bei den normalen Bromiden thatsächlich der Fall ist, muss noch durch Versuche festgestellt werden. Die Isoreihe dagegen hat sich, wie ich bereits erwähnt habe, als viel leichter bromirbar erwiesen, als die entsprechenden normalen Halogenalkyle. Ich habe daher die Bromirung der Isokörper in Gegenwart von Eisen bei 80° vorgenommen. In diesem Falle sollte die Temperatur von 80° einer bei der Bromirung der normalen Reihe über 100° liegenden Temperatur entsprechen. Wie der Versuch gezeigt hat, findet unter diesen Umständen thatsächlich die Bromirung statt.

Werden 20 g Pentabromid mit Eisen und der berechneten Menge Brom in der Wasserdampfbombe erhitzt, so verschwinden die Bromdämpfe in der Röhre schon nach 15—20 Minuten vollständig. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre entweichen Massen Bromwasserstoffdämpfe. Das Produkt wurde in Aether aufgenommen, mit Wasser und schwefliger Säure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abgedunstet. So wird das Produkt als klares, schwach gelbgefärbtes Oel erhalten, welches beim Reiben mit einem Glasstabe oder durch das Hinzufügen eines Kryställchens derselben Substanz zum Erstarren gebracht wird. Beim erstmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol verflüssigt sich die Substanz und bildet eine schwere Oelschicht, welche sich allmählig in dem Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisirt das Produkt in schönen Krystallen. Der neue Körper ist in Alkohol schwerer, in Aether, Benzol und Amylalkohol leicht löslich. Obgleich die Krystallisation mehrfach wiederholt wurde, konnte dieses Bromid nicht ganz farblos erhalten werden; die Krystalle zeigen einen Stich in's Gelbe. Der so gereinigte Körper schmilzt bei 90°. Die Krystalle sind tafelig

und besitzen Rhombenform. Der eine spitze Winkel des Rhombus erscheint meist durch die Kombinationskante mit dieser Querfläche abgestumpft. Die Auslöschung liegt parallel den Diagonalen des Rhombus. Die Krystallform dürfte monoklin sein. Brombestimmungen und Elementaranalyse charakterisiren diesen Körper als ein Hexabromisopentan.

1 a. 0,222 g Substanz ergaben:
0,4596 g AgBr =
0,1956 g Br =
88,11 % Br.

b. 0,1568 g Substanz ergaben:
0,3255 g AgBr =
0,1385 g Br =
88,33 % Br.

2. 0,2938 g Substanz ergaben:
0,1195 g CO_2 =
0,0326 g C =
11,09 % C.

0,2938 g Substanz ergaben:
0,027 g H_2O =
0,003 g H_2 =
1,02 % H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_5H_6Br_6$	
C = 10,99 %	11,09 %
H = 1,1 %	1,02 %
Br = 87,91 %;	a. 88,11 %; b. 88,33 %.

Wie der Versuch zeigt, differirt das Verhalten der Isohalogenalkyle von der normalen Reihe darin, dass sie sich in Gegenwart von Eisen auch dann noch bromiren lassen, wenn alle Kohlenstoffatome schon mit Brom besetzt sind. Trotzdem scheint die Weiterbromirung auch in einer ganz bestimmten Richtung zu verlaufen und keine Gemische zu bilden. Zur Feststellung der Konstitution des neuen Körpers mögen folgende Betrachtungen und Erfahrungen dienen. Wie bereits erwähnt, liefert das Trimethyläthylenbromid bei höherer

Temperatur ein flüssiges Tribromid. Theoretisch sind drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Dieselben entsprechen folgenden Formeln:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CBr - CHBr - CH_2Br$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CH_3\\CH_2Br\end{matrix}\!>\!CBr - CHBr - CH_3$$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CBr - CBr_2 - CH_3.$$

Die Formel I kommt, wie ich bereits erwiesen habe, dem festen Tribromid zu, welches bei der Bromirung bei niederer Temperatur entsteht. Um zu entscheiden, welcher von beiden Formeln II und III der Konstitution meines Tribromids entspricht, habe ich das flüssige Tribromid nach und nach in Gegenwart von Eisen bromirt, um den Punkt festzustellen, bei welchem dasselbe den Körper liefert, welcher aus seinem isomeren festen Tribromid bei der weiteren Bromirung entsteht. Ein Körper, der analog der Formel II konstituirt ist, müsste leicht in das bei 115° schmelzende Pentabromid übergehen. Bei der dritten Möglichkeit ist die Bildung des Pentabromids ganz ausgeschlossen. Die Versuche haben thatsächlich gezeigt, dass das in Rede stehende Tribromid bei Einführung von drei Molekülen Brom ein festes Produkt entstehen lässt, welches vollkommen identisch ist mit dem aus dem symmetrischen Pentabromid dargestellten. Dieser Versuch bestätigt erstens die gemachte Annahme, dass das flüssige Tribromid kein Methyl-2-tribrom-1, 2, 3-butan ist, sondern ein Methyl-2-tribrom-2, 3-butan ist:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CBr - CBr_2 - CH_3;$$

dann lässt er keinen Zweifel, dass das Hexabromid die Formel

$$\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\!>\!CBr - CBr_2 - CH_2Br$$

hat.

Bromirung des Hexabromisopentans in Gegenwart von Eisen.

Das interessante Resultat, welches der vorige Versuch ergeben hat, nämlich die Möglichkeit der Bromirung des symmetrischen Pentrabromisopentans bei Gegenwart von Eisen. legte die Frage nahe, ob es möglich sein wird, die Bromirung bis zum Perbromid zu treiben oder nicht. Ich habe es daher unternommen, das Hexabromid mit 1 Mol. Brom und Eisen bei 80° zu bromiren.

Aequivalente Mengen des Hexabromids und Brom wurden in der Wasserdampfbombe erwärmt, wobei die Bromdämpfe sehr langsam verschwinden. Erst nach 24 Stunden ist die Reaktion beendet. Um die Bedingungen ausfindig zu machen, habe ich mehrere Versuche ausgeführt, wobei es sich herausgestellt hat, dass bei der Ueberführung von Hexa- in Heptabromisopentan nicht weniger als 24 Stunden mit dem Erhitzen fortgesetzt werden muss. Andernfalls findet sich immer unverändertes Produkt vor. Bei beliebiger Ueberschreitung dieser Zeit konnte keine nachtheilige Wirkung konstatirt werden. Die Ausbeute und das Produkt waren normal. Der Röhreninhalt stellte ein festes, dunkelgefärbtes Produkt dar. Nach dem Ablassen der gebildeten Bromwasserstoffsäure wurde das Produkt am besten durch Zerschlagen der Röhre herausgenommen und sammt dem Glas, an welchem viel von diesem Körper haftete, in Nitrobenzol gegeben und letzteres aufgekocht. Die entstehende klare Lösung wurde vom Glase durch Filtration befreit. Beim Erkalten des Nitrobenzols krystallisirte ein schwach gelbgefärbter Körper, der bei 174° schmolz. Um das Produkt weiter zu reinigen, wurde es wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, wobei man sehr schön ausgebildete Krystalle bekommt, die aber doch ganz schwach gelbgefärbt sind. Der Schmelzpunkt bleibt nach wie vor konstant bei 174°. Die Krystalle konnten gedeutet werden als Kombination eines monoklinen Prismas mit der Basis. Auf der rhombenförmigen Basis beobachtet man Auslöschung parallel den Diagonalen des Rhombus. Es ist möglich, dass

die Krystallformen des Hexa- und Heptabromisopentans identisch sind.[1]) Brombestimmungen und Elementaranalyse bestätigen die Erwartung, dass die Substanz ein Heptobromisopentan ist.

1 a. 0,1971 g Substanz ergaben:

0,4124 g AgBr =
0,1755 g Br =
89,04 % Br.

b. 0,1736 g Substanz ergaben:

0,3660 g AgBr =
0,1557 g Br =
89,71 % Br.

2. 0,2335 g Substanz ergaben:

0,0800 g CO_2 =
0,0218 g C =
9,34 % C.

0,2335 g Substanz ergaben:

0,0146 g H_2O =
0,00162 g H_2 =
0,69 % H.

Berechnet für: $C_5H_5Br_7$	Gefunden:
Br = 89,60 %	a. 89,04 %; b. 89,71 %
C = 9,6 %	9,34 %
H = 0,8 %	0,69 %.

Was die Löslichkeitsverhältnisse anbetrifft, so ist der neue Körper in Alkohol schwer löslich; Benzol, Ligroïn, Nitrobenzol, Amylalkohol nehmen ihn schon bei gelindem

[1]) Diese aus der krystallographischen Untersuchung sich ergebende Vermuthung steht im Einklang mit der chemischen Struktur dieser Verbindungen. Nach letzterer sind Hexa- und Heptabromisopentan unsymmetrisch konstituirt im Gegensatz zu den symmetrischen Tri- und Pentabromisopentan.

Erwärmen auf. Beim Erwärmen mit Brom und Eisen in der Wasserdampfbombe bleibt das Heptabromid ganz unverändert. Es scheint demnach, dass dieses Produkt das bromreichste ist, welches unter diesen Bedingungen entstehen kann. Um diese Vermuthung festzustellen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

Das symmetrische Pentabromid verwandelte sich nach 40 stündigem Erhitzen in der Wasserdampfbombe mit sieben Molekülen Brom nicht in das zu erwartende Perbromid:

$$\begin{matrix}CBr_3\\CBr_3\end{matrix}\!\!>CBr - BBr_2 - CBr_3,$$

sondern ergab lediglich das Heptobromisopentan vom Siedepunkt 174°. Dasselbe Resultat ergaben die Versuche, welche darin bestanden, dass festes, sowie flüssiges Tribromid (aus Isoamylchlorid dargestellt) mit einem grossen Ueberschuss von Brom beliebig lange Zeit in der Wasserdampfbombe erhitzt wurden. Bei allen diesen Versuchen konnte auch keine Spur eines höher bromirten Produktes nachgewiesen werden. Mithin ist es festgestellt, dass das Heptabromisopentan das Endprodukt der Bromirung in Gegenwart von Eisen bei 80° ist.

Dieser Umstand giebt einen wichtigen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Konstitution des neuen Körpers. Das Hexabromid hat nur noch drei Kohlenstoffatome, welche noch Wasserstoffe enthalten. Bei einer weiteren Substitution kann demnach das neu hinzutretende Bromatom nur an einen dieser Kohlenstoffatome treten. Theoretisch kommen also folgende zwei Formeln in Betracht:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CHBr_2\\CH_2Br\end{matrix}\!\!>CBr - CBr_2 - CH_2Br$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\!\!>CBr - CBr_2 - CHBr_2.$$

Vermittels der Formel I ist man nicht im Stande die Thatsache zu erklären, warum bei weiterer Bromirung keine Spur eines Oktabromids entsteht, da doch die Stellung der

benachbarten Methylgruppe innerhalb des Moleküls ganz analog ist derjenigen des disubstituirten Kohlenstoffatoms. Anders ist es, wenn man die Formel II acceptirt. Dieselbe hat ja nur eine Methylgruppe, welche vom tertiären Kohlenstoff durch $=CBr_2$ getrennt ist, während die anderen substituirbaren Kohlenstoffatome direkt mit dem tertiären Atom in Verbindung stehen. Macht man nun die Annahme, dass die letztere Verkettungsart die Bromirung erschwert, so ergiebt sich die Bildung des Heptabromids als Endprodukt von selbst. Ich ertheile demnach dem Heptabromid die Konstitution:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix}\!\!>\!CBr - CBr_2 - CHBr_2,$$

bin aber zugleich beschäftigt, einen direkten Beweis für diese Annahme ausfindig zu machen.

Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen auf Isoamylchlorid.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CH_2Cl.$$

Ganz überraschend war das Resultat der Bromirung von Isoamylchlorid in Gegenwart von Eisen. Mischt man die äquivalenten Mengen Brom und Isoamylchlorid, so tritt auch in Gegenwart von Eisen keine merkliche Erwärmung ein. Da es aber interessant war, das dem Trimethyläthylenbromid isomere Isopropyläthylenbromid kennen zu lernen, um daraus dasselbe Tribromid darzustellen, wie ich es aus dem Dibrom-2, 3-methyl-2-butan

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr - CHBr - CH_3$$

erhalten habe, so erhitzte ich die äquivalenten Mengen von Isoamylchlorid und Brom in Gegenwart von Eisen im Wasser-

bombenofen. Schon nach einer halben Stunde waren die Bromdämpfe in der Röhre verschwunden und beim Oeffnen der erkalteten Röhre entwickelten sich Ströme von Bromwasserstoff. Der Inhalt der Röhre wies eine ziemlich grosse Menge Harz auf. Um der Harzbildung zu entgehen, wurde die Bromirung nicht mehr im Rohre ausgeführt, sondern in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, welcher sehr gelinde auf einem Wasserbade erwärmt wurde. Die Erwartung, ein harzfreies Oel zu bekommen, hat sich vollkommen bestätigt. Der Kolbeninhalt war ganz schwach gefärbt und nach der üblichen Reinigung ganz farblos. Bei der weiteren Untersuchung zeigten die Produkte beider Methoden dasselbe Verhalten. Das Oel wurde wie bereits mehrfach erwähnt gereinigt und mit Wasserdampf destillirt. Der grösste Theil des gewonnenen Oeles destillirte mit dem Wasserdampf sehr rasch ab, während das im Kolben restirende Produkt sich schwer verflüchtigte. Die Wasserdampfdestillation wurde unterbrochen und die erkalteten Produkte gesondert untersucht. Das leicht flüchtige, getrocknete Oel erwies sich durch die Bestimmung seines Siedepunktes als unverändertes Isoamylchlorid, während der andere Theil höher bromirt war. Letzterer, welcher mit ziemlich viel Harz verunreinigt war, wurde in Aether aufgenommen, mit Thierkohle geschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Befreien vom Aether im Vacuum destillirt. Bei 12 mm ging ein schwach gelb gefärbtes Oel zwischen 148—150° über. Im Kolben blieb ein dunkles Harz zurück. Die Produkte, welche einerseits beim Bromiren in der Röhre, andererseits im Kolben entstanden sind, wurden jedes für sich analysirt.

I. Brombestimmung des Bromirungsproduktes in der Röhre:

0,2848 g Substanz ergaben:

0,5526 g AgBr =
0,2351 g Br =
82,56 % Br.

II. Brombestimmung des Bromirungsproduktes im Kolben:

0,2324 g Substanz ergaben:

0,4475 g AgBr =
0,1905 g Br =
81,97 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_5H_8Br_4$	I.	II.
Br = 82,47 %.	82,56 %;	81,97 %.

Es ist hier also der merkwürdige Fall eingetreten, dass bei Anwendung von nur 1 Mol. Brom der vierte Theil der angewandten Substanz zum Tetrabromid bromirt wurde, während die restirenden $^3/_4$ des Isoamylchlorids unverändert blieben. Daraus folgt also, dass das Isoamylchlorid eine grosse Tendenz hat, das bei 150° siedende flüssige Tetrabromid zu bilden. Es war daher sicher anzunehmen, dass bei Gegenwart von drei Molekülen Brom sehr leicht und quantitativ das Tetrabromid entstehen wird. Beim Ausführen dieses Versuches wurde bemerkt, dass beim Zusammenmischen des Isoamylchlorids mit der für das Tetrabromid berechneten Menge Brom in Gegenwart von Eisen sofort Reaktion eintritt, welche nach einiger Zeit sehr stürmisch wird, wobei sich das Reaktiongemisch stark erwärmt. Gestützt auf die Erfahrungen, welche ich bei der Bromirung vom tertiären Amylchlorid gemacht habe, benutzte ich das Eintreten dieser Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur und sorgte durch äussere Abkühlung dafür, dass die Reaktionstemperatur nicht zu hoch steigen soll. Meine Erwartung, dass ich hier ein anderes Produkt bekommen werde, wie bei der Bromirung zwischen 40—80° hat sich bestätigt. Hat die Bromwasserstoffentwickelung aufgehört, so wurde das Produkt, welches in ziemlicher Menge einen festen Körper enthielt, nach der üblichen Methode gereinigt. Durch Wasserdampf konnte der ölige vom festen Körper getrennt werden. Das überdestillirte Oel war wiederum unverändertes Isoamylchlorid, während die zurückgebliebene feste Substanz, aus Alkohol umkrystallisirt,

den Siedepunkt 115° ergab. Wie der Schmelzpunkt zeigt, ist dieses Produkt identisch mit dem symmetrischen Pentabromisopentan, welches aus dem tertiären Amylchlorid durch Bromirung in der Kälte dargestellt wurde. Das Isoamylchlorid verhält sich demnach ganz analog dem tertiären Chlorpentan.

Um nun auch die Konstitution des flüssigen Tetrabromids, welches bei einer Temperatur zwischen 40—80° entsteht, zu ermitteln, schlug ich denselben Weg ein, den ich beim flüssigen Tribromisopentan verfolgt habe. Hält man nun an der Erfahrung fest, welche Kronstein[1]), V. Mayer und Müller[2]) gemacht haben, dass die Bromirung in Gegenwart von Eisen stufenweise, von einem Kohlenstoff zum zweiten benachbarten, von diesem zum dritten, zum vierten u. s. w. fortschreitet, so sind theoretisch für das Tetrabromid nur vier Möglichkeiten vorhanden:

I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_2Br\end{matrix}>CBr - CHBr - CH_2Br$

II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CBr - CBr_2 - CH_2Br$

III. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH - CBr_2 - CHBr_2$

IV. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH - CHBr - CBr_3.$

Diese vier Fälle müssen bei weiterer Bromirung sich verschieden verhalten, und zwar sollte ein Körper, der die Formel I hat, mit einem Molekül Brom das von mir dargestellte bei 115° schmelzende Pentabromid geben:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}>CBr - CHBr - CH_2Br.$$

Nach der zweiten Möglichkeit müsste ein Molekül Brom ein isomeres Pentabromid hervorbringen, welches durch weitere

---

[1]) Dissertation, Heidelberg, 1892 S. 40—44.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 46, 161.

Bromirung sich in das von mir dargestellte Hexabromid vom Siedepunkt 90° verwandeln sollte:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\!\!>CBr - CBr_2 - CH_2Br.$$

Was nun die Formel III anbetrifft, so lässt dieselbe sowohl ein mit dem bei 115° schmelzenden isomeres Pentabromid, als auch ein mit dem bei 90° schmelzenden isomeres Hexabromid erwarten und erst durch weitere Zuführung von einem Molekül Brom müsste das von mir dargestellte bei 174° schmelzende Heptabromid resultiren:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\!\!>CBr - CBr_2 - CHBr_2.$$

Nach der vierten und letzten noch möglichen Konstitution des flüssigen Tetrabromids ist durch weitere Bromirung kein Bromid möglich, welches mit einem von mir dargestellten Bromid identisch sein soll. Aus dieser Betrachtung geht also hervor, dass es durch weitere Substitution von Brom leicht möglich sein wird, die Konstitution meines flüssigen Tetrabromids festzustellen. Der Versuch hat gezeigt, dass das Tetrabromid bei weiterer Bromirung das Hexapromid giebt; eo ipso kommt dem flüssigen Tetrabromid die Konstitution zu:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CBr - CBr_2 - CH_2Br.$$

Dass das hierbei gewonnene Hexabromid mit dem aus dem symmetrischen Pentabromid dargestellten vollständig übereinstimmt, haben sowohl die identischen Schmelzpunkte, als auch die Fähigkeit, Heptabromisopentan zu liefern, gezeigt.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das symmetrische Tribromisopentan.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr - CHBr - CH_2Br.$$

Es ist schon lange bekannt und oft bestätigt worden, dass alkoholische Kalilauge auf Mono-, Di- und Trihalogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe Halogenwasserstoff abspaltet unter Bildung ungesättigter Verbindungen. Unter Zuhilfenahme dieser Reaktion will Wildermann[1]) eine Methode zur Konstitutionsbestimmung von Polybromiden unbekannter Zusammensetzung ausfindig gemacht haben. Es liegt mir fern, die Wildermann'sche Arbeit irgendwie zu kritisiren, ich möchte nur eine Beobachtung mittheilen, die zu der Beurtheilung des Werthes dieser Methode viel beitragen kann. Im Laufe meiner Arbeit, in welcher ich den Mangel an solchen Methoden oft empfunden habe, versuchte ich wiederholt, den Wildermann'schen Vorschlag zu benutzen.

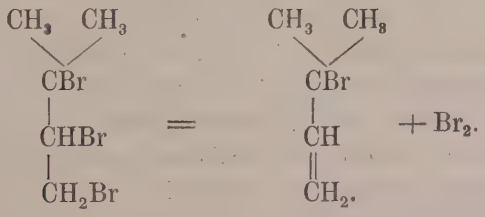
Nach Bauer[2]) spaltet Trimethyläthylenbromid, mit alkoholischem Kali in der Kälte zusammengebracht, ein Bromwasserstoffmolekül ab und es resultirt ein Monobromamylen, welches bei 118—120° siedet und Brom addirt unter Bildung des festen, sublimirbaren Tribromisopentans. Der letztere Körper sollte nun durch alkololische Kalilauge nach Wildermann[3]) bei Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff ein Dibromamylen geben, welches Brom unter Bildung von Tetrabromisopentan addiren müsste; bei Verlust zweier Moleküle Bromwasserstoff sind mehrere monobromirte ungesättigte Körper zu erwarten, die durch Addition von Brom Pentabromisopentan ergeben sollten. Ein anderer Fall ist nach Wildermann's Ansicht ausgeschlossen. Ich habe das feste Tribromisopentan mit alkoholischer Kalilauge genau nach Wildermann's[4]) Angaben verkocht.

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. 44, 470.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 170.
[3]) Dissertation, Freiburg i. B. 1892, S. 50.
[4]) Ibid. S. 49.

Das krystallinische Tribrompentan wurde mit einem Ueberschusse von alkoholischem Kali versetzt. Für den Fall, dass die entstehenden Produkte leicht flüchtig sein werden, verbindet man die erste Kühlvorrichtung mit einer zweiten. Man kocht so lange, bis nach dem Erkalten des Kolbens kein Tribrompentan sich ausscheidet. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt, das sich ausscheidende Oel getrennt, getrocknet, abdestillirt und fraktionirt. Ich habe dabei ausschliesslich einen Körper vom Siedepunkt 118—120° erhalten.

Der Umstand, dass ich einen einheitlichen Körper unter diesen Bedingungen erhalten habe, während Wildermann drei Körper isolirt haben will, gewinnt noch dadurch ein Interesse, dass es mir gelungen ist, die Konstitution meines Produktes genau zu bestimmen. Mein Produkt addirt ein Molekül Brom unter Bildung des festen Tribromisopentans, — ein Verhalten, welches unzweifelhaft darthut, dass dasselbe identisch ist mit dem aus Trimethyläthylenbromid dargestellten Monobromamylen; auch stimmen die Siedepunkte dieser Körper vollkommen überein. Das unerwartete Resultat ergiebt also, dass in diesem Falle die alkoholische Kalilauge nicht bromwasserstoffabspaltend wirkt, sondern das Tribromid in Monobromamylen und Brom dissociirt:



Bevor man also die Wildermann'sche Methode zur Bestimmung eines unbekannten Halogensubstitutionsproduktes anwendet, wird man zuerst darauf achten müssen, ob die von mir beobachtete Anomalie thatsächlich nicht vorhanden ist.

Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

1. In Gegenwart von Eisen bromiren sich die Halogenalkyle der Isoreihe zu symmetrischen Polybromiden.

2. Das tertiäre Amylchlorid resp. -bromid giebt mit Brom, gleichgiltig ob Eisen zugegen ist oder nicht, dasselbe Trimethyläthylenbromid, welches man durch Addition von Brom an $(CH_3)_2 = C = CH - CH_3$ erhalten hat.

3. Durch die Bromirung von tertiärem Amylchlorid resp. -bromid mit zwei Molekülen Brom sowie des Trimethyläthylenbromids mit einem Molekül Brom resultirt in Gegenwart von Eisen ein festes symmetrisches Tribromisopentan. Bei dieser Reaktion bleiben beide Methylgruppen, welche am tertiären Kohlenstoff gebunden sind, intakt.

4. Das feste Tribromid giebt, mit wenig Brom in Gegenwart von Eisen behandelt, sofort das symmetrische Pentabromid, welches quantitativ gebildet wird, wenn zwei Moleküle Brom zur Verwendung kommen.

5. Die intermediäre Bildung eines Tetrabromids beim Uebergang des symmetrischen Tribromids in das symmetrische Pentabromid konnte nicht festgestellt werden.

6. Abweichend vom tertiären verwandelt sich das Isoamylchlorid resp. -bromid sofort in das symmetriche Pentabromid, wobei die Bildung der Bromide: Isopropyläthylenbromid, symmetrisches Tribromid $(CH_3)_2 = CBr - CHBr - CH_2Br$ und Tetrabromid auch dann nicht festgestellt werden konnte, wenn nur 1 Molekül Brom angewandt wurde. Unter diesen Bedingungen besteht das Reaktionsprodukt aus Pentabromid und unverändertem Isoamylchlorid.

7. Die symmetrische Substitution des tertiären sowie des Isoamylchlorids resp. -bromids in Gegenwart von Eisen verläuft nur bei einer Temperatur zwischen 0 und + 5° C. Diese Temperatur entspricht somit der von 80° C., welche für die symmetrische Substitution der Halogenalkyle der Normalreihe in Gegenwart von Eisen erforderlich ist.

8. Zum Unterschied von Methylbromid, Aethylenbromid, Tribromhydrin und Tetrabromnormalbutan bromirt sich das Pentabromisopentan in Gegenwart von Eisen weiter, wenn die Temperatur von 0° auf 80° C. erhöht wird.

9. Das Pentabrompentan geht in Gegenwart von Eisen in das Hexabrompentan über, welches dann, gleichgiltig ob ein oder mehrere Moleküle Brom zugegen sind, sich nur in ein Heptabrompentan verwandelt.

10. Höhere Bromide konnten in Gegenwart von Eisen nicht gewonnen werden.

11. Die Erhöhung der Temperatur über 100° C. führt in der Isoreihe ebenso zu harzigen Produkten, wie in der Normalreihe.

12. Das Trimethyläthylenbromid bildet bei 80° C. in Gegenwart von Eisen ein flüssiges Tribromid. Unter denselben Bedingungen verwandelt sich das Isoamylchlorid resp. -bromid auch dann sofort in ein flüssiges Tetrabromid, wenn nur ein Molekül Brom zugegen ist. Beide flüssigen Bromide, das Tri- und Tetrabromid geben in Gegenwart von Eisen bei 80° C. dasselbe Hexabromid, welches aus dem symmetrischen Pentabromid entsteht.

13. Das symmetrische feste Pentabromid wird aus dem flüssigen Tri- und Tetrabromid nicht gebildet.

14. Das symmetrische Tribromisopentan erleidet beim Verkochen mit alkoholischem Kali nicht in normaler Weise Bromwasserstoffabspaltung, sondern dissociirt in Brom und Monobromamylen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Experimenteller Theil 11

Darstellung des Trimethyläthylenbromids:

a. aus tertiärem Amylchlorid 12

b. durch Addition 15

Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Trimethyläthylenbromid in Gegenwart von Eisen 16

Konstitutionsbestimmung des festen Tribromisopentans 26

Bromirung von Trimethyläthylenbromid in der Wärme 28

Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen auf das feste symmetrische Tribromisopentan 30

Einwirkung von Brom auf Pentabromisopentan in Gegenwart von Eisen 34

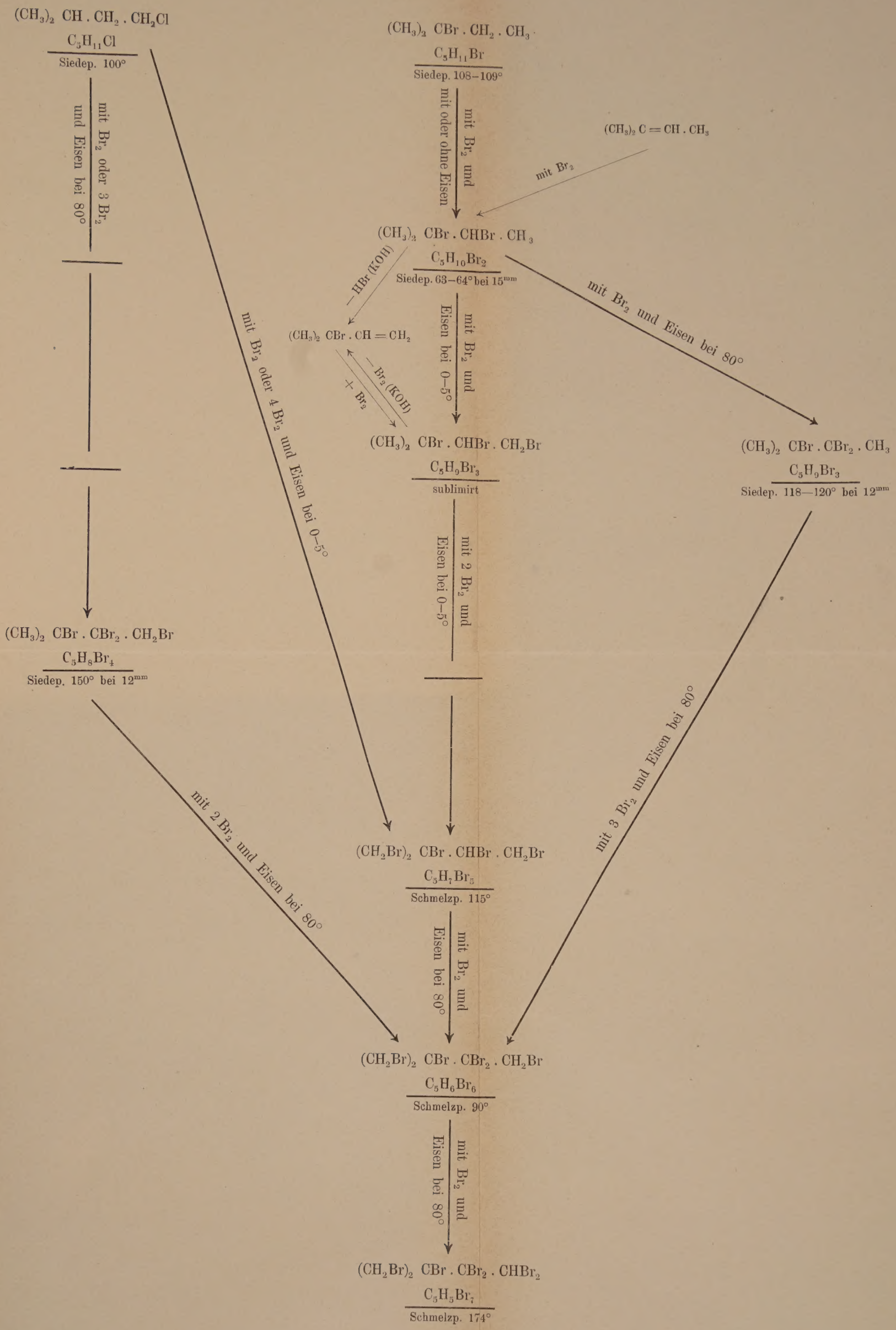
Bromirung des Hexabromisopentans in Gegenwart von Eisen . . 38

Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen auf Isoamylchlorid 41

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das symmetrische Tribromisopentan 46

Zusammenstellung der gewonnenen Resultate 48

Tabellarische Uebersicht der Bromirung des Isopentans in Gegenwart von Eisen.

Tabellarische Uebersicht

der Bromirung des Isopentans in Gegenwart von Eisen.